云 南 植 物 研 究 1993; **15** (2): 205—207
Acta Botanica Yunnanica

牛耳枫中的新生物碱——牛耳枫碱 A

郝小江 周 俊 野出学[1] 富士薰[2]
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)
(1 日本京都药科大学，京都 607，日本)
(2 日本京都大学化学研究所，宇治 611，日本)

CALYCININE A, A NEW ALKALOID FROM THE SEED OF DAPHNIPHYLLUM CALYCINUM

HAO Xiao-Jiang, ZHOU Jun, Node Manabu[1], Fuji Kaoru[2]
(*Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)
(1 *Kyoto Pharmaceutical University,* Kyoto 607, Japan)
(2 *Institute for Chemical Research, Kyoto University,* Uji 611, Japan)

关键词 虎皮楠属；牛耳枫；生物碱；牛耳枫碱 A

Key words *Daphniphyllum; D. calycinum;* Alkaloid; Calycinine A

牛耳枫(*Daphniphyllum calycinum* Benth.)为虎皮楠科(Daphniphyllaceae)虎皮楠属植物，原产我国华南地区。其种仁有毒，据认为毒性成分是生物碱类[1]。方圣鼎等曾从其种子中分出 3 个生物碱，但未测定其化学结构[1]。我们从采自西双版纳热带植物园栽培的该植物种子中分离到 5 个生物碱成分，物理常数皆与上述 3 个成分不符，主要成分为已知的 zwiherionic alkaloid (Ⅰ)[2]，现报道新化合物牛耳枫碱 A(calycinine A)(Ⅱ)的结构测定。

牛耳枫碱 A(Ⅱ)：无色针晶(苯-正已烷)，mp 159—161℃；高分辩质谱(m / e)：369.2286(M$^+$), 352(10), 337(20), 309(20), 268(30)，示其分子式为 $C_{23}H_{31}NO_3$(计算值：369.2287)，不饱和度为 8。红外光谱($CHCl_3$)：3700—3600, 1680, 1650, 1620, 1200cm^{-1}，示有羟基、共轭酯基及双键的吸收。核磁共振氢谱及碳谱示分子中存在一个甲酯基[δ_H($CDCl_3$)：3.65(3H, s), δ_C($CDCl_3$)：170.0(s), 50.7(q)]，一个叔羟基偕碳[δ_C：97.2(s)],

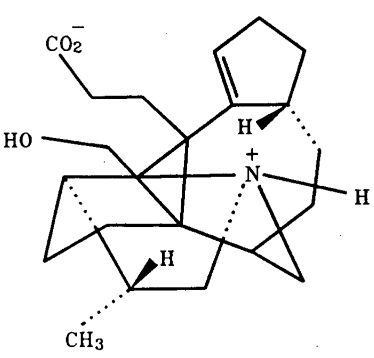
表 1 牛耳枫碱 A(Ⅱ)及 deacetylyuzurimine (Ⅳ)的 ^{13}C NMR 化学位移($CDCl_3$)

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of calycinine A(Ⅱ) and deacetylyuzurimine (Ⅳ)(in $CDCl_3$)

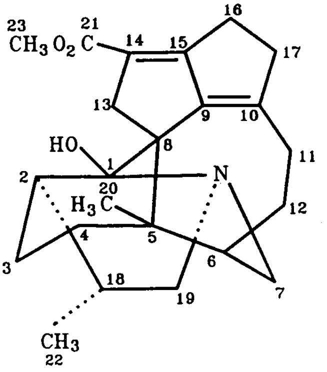
C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ⅱ	97.2	44.0	25.2^d	24.4^d	38.8	36.6^a	64.4	52.4	151.1^b	151.0^b	47.4^c	25.8^d
Ⅳ[5]	97.3	42.5	30.7	71.7	45.9	32.3	64.8	51.7	136.7	144.0	43.3	27.4
C	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Ⅱ	42.8^c	118.9	166.7	30.2^d	42.4^c	34.9^a	59.1	22.3	170.0	15.1	50.7	
Ⅳ	29.7	57.9	43.6	25.6	36.7	34.4	59.2	66.7	177.6	14.9	51.5	

a—b: These assignments may be interchanged

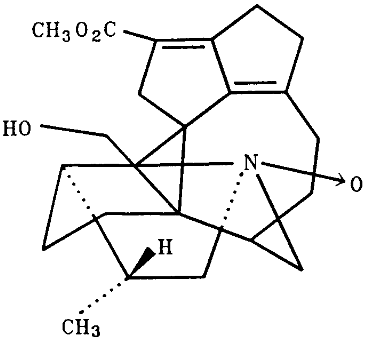
1992-10-24 收稿



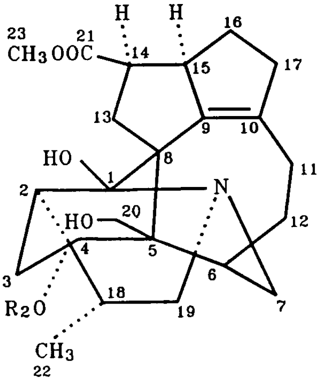
(I)



(II)



(III)



(IV)

一个仲甲基[δ_H: 1.03(3H, d, J = 7Hz), δ_C: 15.1(q)], 一个叔甲基[δ_H: 0.86(3H, s), δ_C: 22.3(q)], 两个烯键[δ_C: 118.9(s), 151.0(s), 151.1(s), 166.7(s)]。上述结果表明该化合物具有 yuzurimine 类生物碱骨架[3]。牛耳枫碱 A(Ⅱ)的紫外光谱 λ_{max}^{EtOH}302nm, 与 Deacetyl daphnijsmine (Ⅲ)(λ_{max}^{EtOH}302nm)[4]的紫外吸收相同, 且红外皆有相同酯基、烯键吸收, 表明两个化合物的甲酯基及两个烯键具有相同的共轭体系。化合物Ⅱ的^{1}H NMR 及^{1}H-^{1}H COSY 谱中 AB 系统的质子讯号[δ_H2.98, 3.07(各 1H, d, J = 12Hz)]为 C-13 位的两个氢讯号, 亦证实 C-14, C-15 位为烯键。δ 3.32(1H, dd, J = 7, 12Hz)为 C-7α 氢, 相应的 C-7β 氢讯号为 δ3.16(1H, d, J = 12Hz), 其与 C-6 氢的双面夹角接近 90°。δ3.56(1H, t, J = 12Hz)为 C-19β 氢, 其与 C-18β 氢的双面夹角接近 0°, 相应的 C-19α 氢为 δ2.80, 讯号部分与其它峰重迭。与其相关的 δ1.45(1H, m)为 C-18β 氢讯号, 该讯号又与仲甲基讯号 δ1.03(3H, d, J = 7Hz)相关, 可知该甲基位于 C-18α 位, 即与该类化合物相同[3]。由于分子中不存在 C-20 伯羟基[其偕氢讯号为 δ3.92(2H, q, J = 11.5Hz)[5]], 故知 20 位碳应为甲基, 即与 C-5 相连。至于叔羟基的位置, 其偕碳讯号为 δ_C97.2, 较通常的叔羟基偕碳偏向低场 10ppm 以上, 而与同类化合物 deacetylyuzurimine (Ⅳ)相同(见表 1), 故知其为 C-1 取代。综上所述, 牛耳枫碱 A 的化学结构鉴定如(Ⅱ)。

牛耳枫碱 B、碱 C 及碱 D 分别为 Daphnilactone 及 Daphniphylline 类生物碱, 结构待定。

参考文献

[1] 方圣鼎, 周围, 陈燕, 朱任宏. 野生油料植物中有毒成分的化学研究 Ⅰ. 牛耳枫中新生物碱的分离. 化学学报 1964; **30**(3):270—274

[2] Yamamura S, Toda M, Hirata Y. A Zwitterionic Alkaloid from Daphniphyllum Teijsmanni Zollinger. *Bull Chem Soc Japan* 1976; **49**(3):839—840

[3] Yamamura S, Hirata Y. The Daphniphyllum Alkaloids, The Alkaloids, Vol.Ⅻ, ed. by R H F Manske, New York: Academia Press, 1975:41

[4] Yamamura S, Hirata Y. The Isolation and structures of Daphniteijsmine, Daphnijsmine and Deacetyldaphnijsmine. *Tetrahedron Lett.*1974; **33**:2849—2852

[5] Yamamura S, Irikawa H, Okumura Y, Hirata Y. The structure of Yuzurimine-C. *Bull Chem Soc Japan* 1975; **48**(7):2120—2123

[6] 龚运淮. 天然有机化合物的^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明:云南科技出版社, 1986:364

* * * * * * * * * *

千针万线草一新环肽*

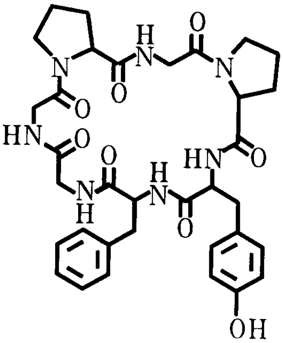
STELLARIN A, A NEW CYCLIC HEPTAPEPTIDE FROM STELLARIA YUNNANENSIS

ZHAO Yu-Rui[1], ZHOU Jun[2], WANG Xian-Kai[1]

([1]*Pharmaceutical School, West China University of Medical Science*, Chengdu 610041)

([2]*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

Key words *Stellaria yunnanensis*, cyclic peptide, stellarin A



From the roots of *Stellaria yunnanensis* Diels a new cyclic peptide has been isolated. On the basis of spectral analyses and chemical methods one of them has been determined to be a cycloheptapeptide and named stellarin A. The structure is cyclo[-Gly-Gly-Pro-Gly-Pro-Tyr-Tyr-].

---

* 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助项目

1993-02-25 收稿